



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Klassierung:

8 k, 1/40

Int. Cl.:

A 01 n 9/26

Gesuchsnummer:

1965/64

Anmeldungsdatum:

19. Februar 1964, 7½ Uhr

Gesuch bekanntgemacht:

14. Oktober 1967

Patent erteilt:

31. Januar 1968

Patentschrift veröffentlicht:

30. April 1968

Stimmt überein mit Auslegeschrift Nr. 1965/64

S

Zusatzpatent zum Hauptpatent Nr. 406 127

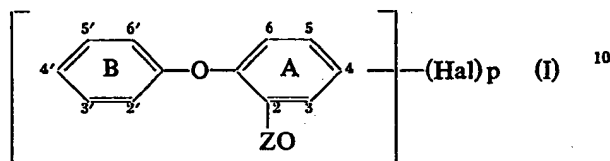
J. R. Geigy AG, Basel

Verfahren zum antimikrobiellen Ausrüsten von Textilien

Dr. Jakob Bindler, Riehen, und Dr. Ernst Model, Basel, sind als Erfinder genannt worden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum antimikrobiellen Ausrüsten von Textilien, insbesondere gegen Bakterien sowie die nach diesem Verfahren ausgerüsteten Textilien.

Das neue Verfahren besteht in der Verwendung von O-Acylderivaten von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel I,



als Wirkstoffe gegen Mikroorganismen. In dieser Formel I bedeuten

Z einen organischen Acylrest,

Hal je gleiches oder verschiedenes Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5;

wobei die Benzolringe, insbesondere Ring B, noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkylgruppen, niedere Alkoxygruppen, die Allyl-, Cyan-, Amino- oder Acetylgruppe enthalten können.

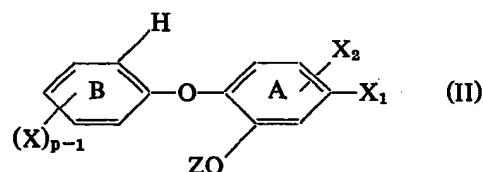
Als Halogene kommen Fluor, Brom, Jod und insbesondere Chlor in Frage.

Als niedere Alkyl- und Alkoxygruppen in den Benzolringen kommt vorzugsweise die Methyl- bzw. Methoxygruppe, als niedere halogenierte Alkylgruppen namentlich die Trifluormethylgruppe in Betracht.

Insbesondere eignen sich Essigsäure-, Chloressigsäure-, Methyl- bzw. Dimethylcarbaminsäure-, Benzoesäure-, Chlorbenzoesäure-, Methylsulfonsäure- und Chlormethylsulfonsäureester. Diese O-Acylderivate können bei der Applikation teilweise hydrolysieren.

Eine besonders gute Wirksamkeit gegen Mikroorganismen zeigt eine Gruppe von erfindungsgemäß

verwendbaren Halogendiphenyläthern, welche der Formel II entsprechen:



In dieser Formel bedeuten

X₁ Wasserstoff oder Halogen,

X₂ Wasserstoff oder, sofern X₁ Wasserstoff oder Chlor ist, auch Chlor,

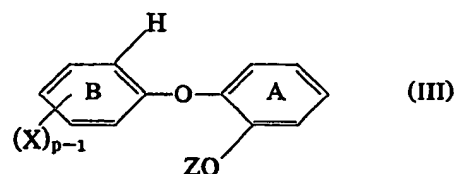
X Halogen,

Z einen organischen Acylrest und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5, und für den Fall, daß X₁ und X₂ je Wasserstoff sind, 3 bis 5.

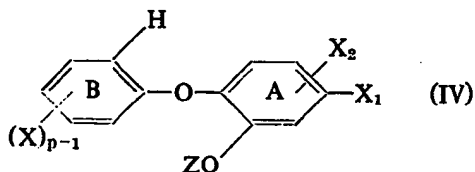
Die Gesamtzahl der Halogenatome im Molekül beträgt höchstens 5 und die Benzolringe, insbesondere Ring B, können noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkylgruppen, niedere Alkoxygruppen, die Allyl-, Cyan-, Amino- oder Acetylgruppe enthalten.

Unter diesen bevorzugten Halogendiphenyläthern der Formel II treten durch ihre besonders gute bakterizide Wirkung zwei Klassen hervor: nämlich die im Benzolring A unhalogenierten der Formel III,



in der

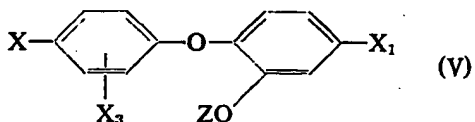
X Halogen,
Z einen organischen Acylrest und
p eine positive ganze Zahl von 3 bis 5 bedeuten,
und die im Benzolring A in p-Stellung zur Ätherbindung
halogenierten Diphenyläther der Formel IV,



in der
X und X₁ unabhängig voneinander je Halogen,
X₂ Wasserstoff oder, sofern X₁ Chlor ist, auch
Chlor,
Z einen organischen Acylrest und
p eine positive ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten.

In den Verbindungen der Formeln III und IV kann
insbesondere der Benzolring B noch die Methyl-, Tri-
fluormethyl- oder Methoxygruppe enthalten.

Eine bevorzugte Untergruppe der letztgenannten
Halogendiphenyläther der Formel IV entspricht der
Formel V



in der
X und X₁ Halogen,
X₃ Wasserstoff oder Halogen und
Z einen organischen Acylrest bedeuten.

Die Verbindungen der Formel I erhält man nach
verschiedenen an sich bekannten Methoden. Vorzugs-
weise werden diese O-Acylderivate durch Umsetzung der
entsprechenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther, deren
Darstellung in der schweizerischen Patentschrift Num-
mer 406 127 erwähnt ist, mit Säureanhydriden oder
Säurechloriden, nötigenfalls in Gegenwart von säure-
bindenden Mitteln, hergestellt. Man erhält so z. B.

- 4,4'-Dichlor-2-acetoxy-diphenyläther,
Kp._{0,08}: 156–160°;
- 4,4'-Dichlor-2-chloracetoxy-diphenyläther,
Kp._{0,1}: 162–167°;
- 4,5,4'-Trichlor-2-methylcarbamoyloxy-diphenyl-
äther, Fp.: 122–124°;
- 4,4'-Dichlor-2-benzoyloxy-diphenyläther,
Kp._{0,1}: 220–225°;
- 4,4'-Dichlor-2-methylsulfonyloxy-diphenyläther,
Kp._{0,013}: 200–205°;
- 4,4'-Dichlor-2-(4'-chlorbenzoyloxy)-diphenyläther,
Fp.: 113,5–115°;
- 4,4'-Dichlor-2-(chlor-methylsulfonyloxy)-diphenyl-
äther, Kp._{0,1}: 186–191°.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Diphenyläther
stellen im allgemeinen farblose bis schwach gelblich
gefärbte feste Körper oder Flüssigkeiten dar, welche
entweder durch Destillation unter vermindertem Druck
oder durch Umkristallisieren gereinigt werden können.
Sie zeichnen sich durch eine geringe Toxizität für
Warmblüter aus und sind für die Haut in den in Be-
tracht kommenden Konzentrationen reizlos. Sie sind in
erster Linie gegen Bakterien wirksam, zeigen aber auch

im In-Vitro-Versuch eine fungizide Wirkung. Die
bakterizide Wirkung erstreckt sich sowohl auf gram-
positive als auch auf gramnegative Bakterien, so zum
Beispiel auf Staphylococcen, zum Beispiel Staphylo-
coccus aureus SG 511, Bacillus mesentericus, Sarcina
spec. und besonders auf Coliformen, wie auf Escherichia
coli 96 und andere gramnegative Organismen. Ein
weiterer Vorteil der erfindungsgemäß verwendbaren
Diphenyläther ist ihre Farblosigkeit oder geringe Eigen-
farbe. Diese Eigenschaft erschließt ihnen viele Ver-
wendungsgebiete, welche bekannten stark farbigen Ver-
bindungen verschlossen sind.

Die Verbindungen der Formel I sind in Wasser
unlöslich, dagegen in praktisch allen organischen Lö-
sungsmitteln löslich.

Zur erfindungsgemäßen Ausrüstung der Textilien,
zum Beispiel durch Besprühung oder Imprägnierung,
verwendet man Lösungen oder Dispersionen, die Ver-
bindungen der Formel I, mit Vorteil in Konzentrationen
von etwa 1 bis 200 mg/l, bezogen auf Flotte, enthalten.

Die Lösungen bzw. Dispersionen enthalten zweck-
mäßig auch noch Waschmittel, beispielsweise anion-
aktive Verbindungen, wie durch lipophile Gruppen sub-
stituierte aromatische Sulfonsäuren, bzw. deren wasser-
lösliche Salze, etwa das Natriumsalz der Dodecylbenzol-
sulfonsäure, oder wasserlösliche Salze von Schwefel-
säuremonoestern höhermolekularer Alkohole oder ihrer
Polyglykoläther, beispielsweise lösliche Salze von Dodecyl-
alkohol-sulfat, oder von Dodecylalkoholpolyglykol-
äther-sulfat oder Alkalisalze höherer Fettsäuren (Seifen),
ferner nichtionogene waschaktive Substanzen, wie Poly-
glykoläther höherer Fettalkohole, ferner Polyglykoläther
höhermolekular-alkylierter Phenole sowie auch sogen-
annte «amphotere» waschaktive Substanzen, etwa Um-
setzungsprodukte der Alkalisalze niederer Halogenfett-
säuren mit lipophile Reste enthaltenden Polyalkylen-
polyaminen, zum Beispiel mit Lauryldiäthylentriamin.
Daneben kann die Flotte auch noch übliche Hilfsstoffe,
wie wasserlösliche Perborate, Polyphosphate, Carbonate,
Silikate, optische Aufheller, Weichmacher, sauer
reagierende Salze, wie Ammonium- oder Zinksilico-
fluorid oder gewisse organische Säuren, wie Oxalsäure,
ferner Appreturmittel, zum Beispiel solche auf Kunst-
harzbasis oder Stärke, enthalten.

Als Textilien, die erfindungsgemäß ausgerüstet
werden, kommen vor allem organische Fasern in Be-
tracht, nämlich solche natürlicher Herkunft, wie cellu-
losehaltige, beispielsweise Baumwolle, oder polyseptid-
haltige, zum Beispiel Wolle oder Seide, oder Faser-
material synthetischer Herkunft, wie solches auf Poly-
amid-, Polyacrylnitril- oder Polyesterbasis oder Mi-
schungen obengenannter Fasern.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Halogen-o-acyl-
oxy-diphenyläther verleihen in den vorstehend genannten
Konzentrationen den damit behandelten Textilien eine
weitgehende und remanente Keimfreiheit gegen Staphylo-
coccen- und Coliformen. Sie unterscheiden sich von
vorbekannten Verbindungen durch ihre Lichtbeständig-
keit auf den damit behandelten Textilien.

Ferner weisen sie gegenüber den aus der französi-
schen Patentschrift Nr. 840 228 bekannten halogenierten
Diphenyläthern und den aus der amerikanischen Patent-
schrift Nr. 1 932 595 bekannten halogenierten Dihy-
droxydiphenyläthern eine deutlich bessere bakterizide
Wirksamkeit auf. Werden zum Beispiel Baumwoll-
rondeellen in Waschflotten behandelt, die einen halo-

genierten 2-Acyloxydiphenyläther vorliegender Erfindung, nämlich

5,4'-Dichlor-2-acetoxy-diphenyläther,
4,4'-Dichlor-2-acetoxy-diphenyläther,
4,2',4'-Trichlor-2-acetoxy-diphenyläther,
4,5,3',4'-Tetrachlor-2-acetoxy-diphenyläther oder
4,5,2',4'-Tetrachlor-2-acetoxy-diphenyläther

oder einen vergleichbaren halogenierten Diphenyläther oder 2,2'-Dihydroxydiphenyläther der französischen Patentschrift Nr. 840 228 bzw. der amerikanischen Patentschrift Nr. 1 932 595, nämlich 4,4'-Dichlor-diphenyläther oder 3,5,3',5'-Tetrachlor-2,2'-dihydroxydiphenyläther oder 5,5'-Dichlor-2,2'-dihydroxydiphenyläther, als Zusatz enthalten, so ist die Grenzkonzentration der Wirkstoffe, die noch eine absolute Desinfektion der Rindelle hervorruft, wenn diese auf mit Staphylococcus aureus vorbeimpfte Agarplatten gelegt und bebrütet werden, bei den erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen wesentlich niedriger als bei denen der erwähnten französischen bzw. amerikanischen Patentschrift.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel I können auch in Kombination mit anderen antimikrobisch wirksamen Stoffen angewendet werden, zum Beispiel zusammen mit halogenierten Sacylsäurealkylamiden und -aniliden, mit halogenierten Diphenylharnstoffen, mit halogenierten Benzoxazolen oder Benzoxazolonen, mit Polychlor-hydroxy-diphenylmethanen, mit Halogen-dihydroxy-diphenylsulfiden, mit bakteriziden 2-Imino-imidazolidinen oder -tetrahydropyrimidinen oder bioziden quaternären Verbindungen oder mit gewissen Dithiocarbaminsäurederivaten, wie mit Tetramethylthiuramdisulfid.

In den folgenden Beispielen sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

I. Anwendung in Waschflotte

Einer Waschflotte, die 1,5 g im Liter Natriumseife enthält, wird einer der nachfolgend angegebenen Wirkstoffe, der zur leichteren Dispergierung in Äthylenglykolmonomethyläther (im Verhältnis von 1 Teil Wirkstoff zu 20 Teilen Lösungsmittel) vorgelöst worden ist, in einer Konzentration von 100 mg/Liter zugesetzt. In dieser Flotte geht man im Flottenverhältnis 1:20 mit Baumwollcambric ein und erwärmt auf 90°. Das Textilgut wird 20 Minuten bei dieser Temperatur behandelt, anschließend zweimal während 3 Minuten bei 40° und in einem Flottenverhältnis von 1:20 mit Permutit-Wasser gespült, zentrifugiert, getrocknet und gebügelt.

II. Prüfung der Wirkung auf Bakterien

Kreisrunde Prüflinge von je 20 mm Durchmesser des gemäß Abschnitt I gewaschenen und fertiggestellten Textilgutes werden auf Agarplatten aufgelegt, die entweder mit 24 Stunden alten Kulturen von Staphylococcus aureus SG 511 oder mit Escherichia coli 96 vorbeimpft sind. Die Agarplatten werden 24 Stunden bei 37° bebrütet.

III. Ergebnis:

Die mit den nachfolgenden Halogen-o-acyloxy-diphenyläthern behandelten kreisförmigen Prüflinge weisen weder Staphylococcus aureus SG 511 noch

Escherichia coli 96 auf und bilden auf dem Agar um sich herum einen von Bakterien freien Hof.

IV. Wirkstoffe

In diesem Beispiel wurden folgende Halogen-diphenyläther getestet:

4,4'-Dichlor-2-acetoxy-diphenyläther,
4,4'-Dichlor-2-chloracetoxy-diphenyläther,
4,5,4'-Trichlor-2-methylcarbamoyloxy-diphenyläther,
4,4'-Dichlor-2-benzoyloxy-diphenyläther,
4,4'-Dichlor-2-(4''-chlorbenzoyloxy)-diphenyläther,
4,4'-Dichlor-2-methylsulfonyloxy-diphenyläther,
4,4'-Dichlor-2-(chloromethylsulfonyloxy)-diphenyläther.

Beispiel 2

Gleichen Teilen einer Waschflotte, die 0,3 g pro Liter Octylphenolpolyglykoläther und 1,7 g im Liter «Waschalkali» (Natriumpolyphosphat) enthält, werden je die 25 mg per Liter entsprechende Menge einer Lösung der in Beispiel 1 angegebenen Wirkstoffe in Äthylenglykolmonomethyläther (1 Teil Wirkstoff in 20 Teilen Lösungsmittel) zugesetzt. Im Flottenverhältnis von 1:20 werden Abschnitte von Baumwollcambric je 20 Minuten lang in den beschriebenen Zubereitungen bei 90° gewaschen, dann mit Permutit-Wasser im Flottenverhältnis von 1:20 gespült, anschließend zentrifugiert, getrocknet und gebügelt.

Beispiel 3

Gleichen Teilen einer Waschflotte, die 1,5 g im Liter Natriumseife enthält, wird je einer der in Beispiel 1 angegebenen Wirkstoffe, der zur leichteren Dispergierung in Äthylenglykolmonomethyläther vorgelöst worden ist (1 Teil Wirkstoff in 20 Teilen Lösungsmittel), in einer Konzentration von 100 mg im Liter zugesetzt. In diesen Zubereitungen wird bei einem Flottenverhältnis von 1:20 je Wolfmousseline bei 40° gewaschen. Das Textilgut wird 20 Minuten bei dieser Temperatur belassen und anschließend zweimal während 3 Minuten bei 40° mit Permutit-Wasser bei einem Flottenverhältnis von 1:20 gespült, zentrifugiert und getrocknet.

Beispiel 4

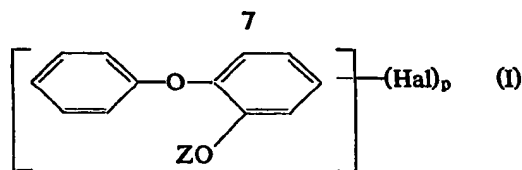
Mit Flottenzubereitungen gemäß Beispiel 3 werden Gewebe aus Nylon-Stapelfasern auf die in Beispiel 3 beschriebene Art und Weise behandelt. Auch hier zeigte sich die behandelte Ware frei von Staphylococcus aureus SG 511 und Escherichia coli 96.

Beispiel 5

In einer Trockenreinigungslösung, bestehend aus reinem Trichloräthylen, welche 5 mg im Liter eines des in Beispiel 1 angegebenen Diphenyläthers sowie 1 g Wasser und 5 g Alkalisalze höherer Fettsäuren als Reinigungsverstärker pro Liter enthält, wird Baumwollcambric im Flottenverhältnis 1:20 während 20 Minuten bei 30° behandelt. Anschließend wird das Baumwollgewebe zwischen Filterpapier durch eine Mange passiert und an der Luft hängend getrocknet.

PATENTANSPRUCH I

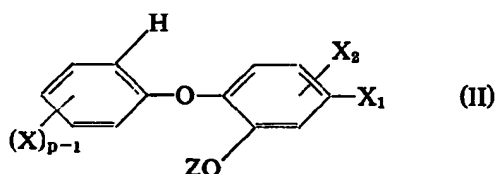
Verfahren zum antimikrobiellen Ausrüsten von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wirkstoff einen Halogendiphenyläther der Formel I,



in der
Z einen organischen Acylrest,
Hal je gleiches oder verschiedenes Halogen und
p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten,
und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halo-
genierte Alkylgruppen, niedere Alkoxygruppen, die
Cyan-, Allyl-, Amino- oder Acetylgruppe enthalten
können, verwendet.

UNTERANSPRÜCHE

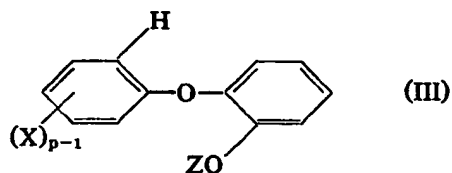
1. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man einen Halogendiphenyläther der
Formel II,



in der
X1 Wasserstoff oder Halogen,
X2 Wasserstoff oder, sofern X1 Wasserstoff oder Chlor
ist, auch Chlor,
X Halogen,
Z einen organischen Acylrest und
p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5 und für den
Fall, daß X1 und X2 je Wasserstoff sind, 3 bis 5
bedeuten,

wobei die Gesamtzahl der Halogenatome im Molekül
höchstens 5 beträgt und die Benzolringe noch niedere,
gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxy-
gruppen, die Cyan-, Allyl-, Amino- oder Acetylgruppe
enthalten können, verwendet.

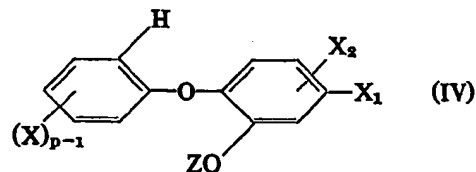
2. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man einen Halogendiphenyläther der
Formel III



in der

X Halogen,
Z einen organischen Acylrest und
p eine positive ganze Zahl von 3 bis 5 bedeuten,
und die Benzolringe noch die Methyl-, Trifluormethyl-
oder Methoxygruppe enthalten können, verwendet.

3. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man einen Halogendiphenyläther der
Formel IV,

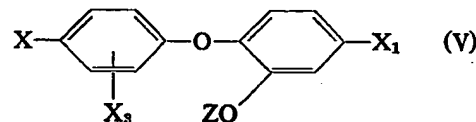


in der

X und X1 unabhängig voneinander je Halogen,
X2 Wasserstoff oder, sofern X1 Chlor ist, auch
Chlor,

Z einen organischen Acylrest und
p eine positive ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten,
und die Benzolringe noch die Methyl-, Trifluormethyl-
oder Methoxygruppe enthalten können, verwendet.

4. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man einen Halogendiphenyläther der
Formel V,



in der

X und X1 Halogen,
X3 Wasserstoff oder Halogen und
Z einen organischen Acylrest bedeuten,
verwendet.

PATENTANSPRUCH II

Die nach dem Verfahren gemäß Patentanspruch I
ausgerüsteten Textilien.

J. R. Geigy AG

Entgegengehaltene Schrift- und Bildwerke

Französische Patentschrift Nr. 840 228
USA-Patentschrift Nr. 1 932 595